



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 41 10 653 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
H 01 L 35/32
H 01 L 35/34
G 01 J 5/12

⑯ Aktenzeichen: P 41 10 653.9
⑯ Anmeldetag: 2. 4. 91
⑯ Offenlegungstag: 23. 1. 92

DE 41 10 653 A 1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
12.07.90 CH 02326/90

⑯ Erfinder:
Dschen, Tsing, Dr.-Chem. (ETH), Dietikon, CH

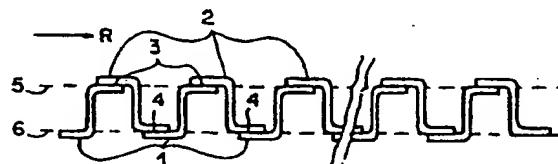
⑯ Anmelder:
Landis & Gyr Betriebs AG, Zug, CH

⑯ Vertreter:
Müller, H., Dipl.-Ing., 8000 München; Schupfner, G.,
Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., 2110 Buchholz; Gauger, H.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Thermoelektrischer Wandler und Verfahren zu dessen Herstellung

⑯ Ein thermoelektrischer Wandler besteht aus einer Vielzahl von in Reihe geschalteten Thermoelementpaaren aus einem ersten und einem zweiten Leitermaterial, die auf einem Substrat angeordnet sind, wobei Verbindungsstellen (3) erster Art, bei denen diese Verbindungsstellen hinsichtlich einer Bezugsrichtung (R) die Reihung erstes/zweites Leitermaterial aufweisen, in einer ersten Ebene (5) angeordnet sind, und die Verbindungsstellen (4) zweiter Art, bei denen diese Verbindungsstellen hinsichtlich der Bezugsrichtung (R) die Reihung zweites/erstes Leitermaterial aufweisen, in einer zweiten Ebene (6) angeordnet sind. Mit einem solchen Wandler können Wärmeübergänge gemessen werden, da ein Temperaturgradient senkrecht zur Substratfläche eine Thermospannung erzeugt. Offenbart sind Abwandlungen eines solchen Wandlers zur Messung von Strömungen, chemischen Substanzen oder infraroter Strahlung. Ebenfalls offenbart ist ein Herstellungsverfahren für solche Wandler.



DE 41 10 653 A 1

DE 41 10 653 A1

1

2

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen thermoelektrischen Wandler gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie auf ein Verfahren zum Herstellen eines solchen Wandlers gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 6.

Solche Wandlers eignen sich beispielsweise zur Messung von Temperaturdifferenzen und von anderen Größen, die sich in eine Temperaturdifferenz wandeln lassen.

Es ist ein thermoelektrischer Wandler dieser Art bekannt (DE-OS 37 07 631), bei dem eine Vielzahl von Thermoelementen auf einem monolithischen Chip in Reihenschaltung planar angeordnet sind.

Aus der DE-PS 25 53 672 ist außerdem bekannt, mit einem Thermoclement infrarote Strahlung zu detektieren und aus der DE-OS 38 39 414 ist ein sogenannter Planar-Pellistor bekannt, bei dem auf einem der in einer Wheatstoneschen Brücke angeordneten Temperatur-Meßwiderstände eine Katalysatorschicht angebracht ist. Aus der DE-OS 35 19 397 sind Katalysatoren für verschiedene Zwecke bekannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Empfindlichkeit eines solchen als Sensor zu verwendenden Wandlers zu verbessern.

Die genannte Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen 2 bis 5. Ein Verfahren zur Herstellung des Erfindungsgegenstandes ist im Anspruch 6 angegeben, deren vorteilhafte Ausgestaltungen in den Ansprüchen 7 bis 9 genannt sind.

Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnung näher erläutert.

Es zeigen: Fig. 1 eine Anordnung einer Vielzahl von Thermoelementen,

Fig. 2 Details einer solchen Anordnung,

Fig. 3a bis 3e Stufen des Herstellungsverfahrens,

Fig. 4 einen Sensor zur Messung infraroter Strahlung und

Fig. 5 einen Sensor zur Messung von Strömungsgeschwindigkeiten von Gasen oder Flüssigkeiten.

In der Fig. 1 sind mit der Bezugszahl 1 Filmstreifen eines ersten Leitermaterials und mit der Bezugszahl 2 Filmstreifen eines zweiten Leitermaterials bezeichnet. Diese Filmstreifen 1, 2 sind zweifach entgegengesetzt um jeweils etwa 90 Grad abgewinkelt. So besteht jeder Filmstreifen 1, 2 aus einem ersten Schenkel 1a, 2a (Fig. 2), einem Mittelstück 1b, 2b und einem zweiten Schenkel 1c, 2c, wobei die ersten Schenkel 1a, 2a und die zweiten Schenkel 1c, 2c parallel liegen und die Mittelstücke 1b, 2b annähernd senkrecht dazu stehen. Die Filmstreifen 1 des ersten Leitermaterials und die Filmstreifen 2 des zweiten Leitermaterials sind dabei so angeordnet (Fig. 1), daß der zweite Schenkel 1c aus dem ersten Leitermaterial mit dem zweiten Schenkel 2c aus dem zweiten Leitermaterial des nächstfolgenden Filmstreifens 2 direkt leitend in Verbindung steht und dabei eine Verbindungsstelle 3 erster Art bildet, während der erste Schenkel 2a aus dem zweiten Leitermaterial mit dem ersten Schenkel 1a des nächsten Filmstreifens 1 aus dem ersten Leitermaterial direkt leitend in Verbindung steht und dabei eine Verbindungsstelle 4 zweiter Art bildet. Alle Verbindungsstellen 3 erster Art liegen in einer ersten Ebene 5 und alle Verbindungsstellen 4 zweiter Art liegen in einer zweiten Ebene 6.

Eine Vielzahl von Filmstreifen 1 des ersten Leitermaterials und Filmstreifen 2 des zweiten Leitermaterials

liegt dabei hinsichtlich einer Bezugsrichtung R hintereinander. Bezogen auf diese Bezugsrichtung R sind die Verbindungsstellen 3 erster Art charakterisiert durch die Reihung erstes/zweites Leitermaterial, während die 5 Verbindungsstellen 4 zweiter Art durch die Reihung zweites/erstes Leitermaterial gekennzeichnet sind. Die Bezugsrichtung R ist in der Fig. 1 als Gerade dargestellt, kann jedoch auch als Kurve angesehen werden, die dem tatsächlichen Verlauf der aufeinander folgenden Filmstreifen 1, 2, 1, 2, 1, und so fort folgt.

Die Filmstreifen 1 bestehen bevorzugt aus Wismut, können aber beispielsweise auch aus Silizium, Nickel oder Chrom bestehen. Die Filmstreifen 2 bestehen bevorzugt aus Antimon, können aber beispielsweise auch aus Germanium, Aluminium, Kupfer oder Nickel bestehen. Jeder Filmstreifen 1 bildet mit dem benachbarten Filmstreifen 2 ein Thermoelementpaar. Geeignete Thermoelementpaare sind die Werkstoff-Kombinationen Wismut/Antimon, Silizium/Germanium, Silizium/20 Aluminium, Nickel/Kupfer und Chrom/Nickel. Auch Legierungen dieser Stoffe sind geeignet, so zum Beispiel Legierungen von Wismut und Antimon mit Selen und Tellur.

Ein thermoelektrischer Wandler wird gebildet aus einer Vielzahl von hintereinander in Reihe geschalteten Thermoelementpaaren. Besteht eine Temperaturdifferenz zwischen den Verbindungsstellen 3, 4 erster und zweiter Art, so läßt sich am thermoelektrischen Wandler eine Spannung abgreifen, die der Temperaturdifferenz proportional ist. Durch die Hintereinanderschaltung sehr vieler Thermoelementpaare entsteht auch bei kleiner Temperaturdifferenz eine der genügend genauen Messung zugängliche Spannung. Die Verbindungsstellen 3 erster Art können als Meß- oder Fühlerstellen, die Verbindungsstellen 4 zweiter Art als Referenz- oder Vergleichsstellen bezeichnet werden.

Zur Herstellung eines solchen Wandlers wird von einem Substratplättchen 7 (Fig. 3a) ausgegangen, das mit einem strukturformbaren Stoff beschichtet wird. Das Substratplättchen 7 besteht aus einem elektrisch isolierenden und gut wärmeleitendem Material, beispielsweise Keramik oder mit Siliziumnitrid beschichtetes Silizium. Als strukturformbarer Stoff kann ein Photoresist verwendet werden. Nach einem der bekannten photolithografischen Verfahren werden anschließend Vertiefungen 8 in der Schicht aus Photoresist erzeugt, so daß schließlich ein in der Fig. 3a gezeigtes Produkt entsteht, das aus einzelnen Blöcken 9 aus Photoresist auf dem Substratplättchen 7 besteht. Die Photoresist-Schicht 50 kann beispielsweise etwa 5 bis 20 μ vorteilhaft etwa 7 μ dick sein, die Blöcke 9 können eine Breite von etwa 3 μ und einen Abstand von annähernd 3 μ haben. Diese geometrischen Daten können aber über einen großen Bereich variieren. Je größer die Dicke der Photoresist-Schicht ist, je höher also die einzelnen Blöcke sind, desto größer kann die Empfindlichkeit bei einer der später beschriebenen Anwendungen sein. Die Anordnung einer Vielzahl von Blöcken 9 mit dazwischen liegenden Vertiefungen kann auch als Strichgitter bezeichnet werden.

Statt von einer Photoresist-Schicht auszugehen ist es auch möglich, das Substratplättchen 7 zunächst mit Polyimid als strukturformbarem Stoff zu beschichten und dann auf photolithografischem Wege eine der Fig. 3a entsprechende Struktur zu erzeugen, bei der die Blöcke 9 aus Polyimid bestehen.

Die Struktur der Fig. 3a wird nun nach dem beispielsweise aus J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1), Jan/Feb 1986, S.

DE 41 10 653 A1

3

4

365 – 368 bekannten Verfahren zum Schrägaufdampfen mit einem ersten Leitermaterial, zum Beispiel Wismut, bedampft. Dabei entstehen gemäß der Fig. 3b, wenn unter einem Winkel α_1 bedampft wird, Filmstreifen 1 aus diesem ersten Leitermaterial. Die Größe des Winkels α_1 ist abhängig von den Dimensionen der Blöcke 9 und kann daraus berechnet werden. Die Filmstreifen 1 können an den Wänden der Blöcke 9 etwa 100 bis 200 Å dick sein. Auf der Oberseite der Blöcke 9 und am Grund der Vertiefungen 8 werden sie dann in Abhängigkeit vom Winkel α_1 wesentlich dicker sein. Die Schichtdicke kann abhängig vom elektrischen und thermischen Widerstand des Materials unterschiedlich groß gewählt werden.

In einem weiteren Verfahrensschritt erfolgt gemäß der Fig. 3c ein Schrägbedampfen mit einem zweiten Leitermaterial, zum Beispiel Antimon. Dabei entstehen, wenn unter einem Winkel α_2 bedampft wird, Filmstreifen 2 aus diesem zweiten Leitermaterial, die die Filmstreifen 1 teilweise überlappen und so in der ersten Ebene 5 (Fig. 1) die Verbindungsstellen 3 erster Art und in der zweiten Ebene 6 die Verbindungsstellen 4 zweiter Art entstehen lassen. Die Größe des Winkels α_2 ist wiederum abhängig von den Dimensionen der Blöcke 9 und kann daraus berechnet werden. Auch die Filmstreifen 2 sind vorzugsweise etwa 100 bis 200 Å dick. Der Überlappungsbereich der Verbindungsstellen 4 zweiter Art soll in der Mitte zwischen den Blöcken liegen. Dann gilt für die Winkel α_1 und α_2 etwa: $\alpha_1 = 90^\circ - \alpha_2$.

In einem weiteren Verfahrensschritt erfolgt gemäß der Fig. 3d ein Beschichten mit Siliziumdioxid gemäß dem bekannten Verfahren der Kathodenzerstäubung. Dabei entsteht eine die ganze Struktur überdeckende Schicht 10 aus Siliziumdioxid, die dem Schutz der Metallschichten sowie als zusätzliches Stützgerüst für die ganze Struktur dient, deren Dicke beispielsweise 0,1 bis 0,15 µ betragen kann.

Ein solcher thermoelektrischer Wandler nach der Fig. 3d, bei dem die elektrischen Anschlüsse zum Abgriff der Summe der Thermospansungen nicht gezeichnet sind, kann vorteilhaft verwendet werden zur Messung des Wärmedurchgangs senkrecht zur Ebene des Substrats 7. Dabei kann beispielsweise das Substrat 7 unterseitig mit einer Wärmeleitungspaste bestrichen und auf einem Festkörper plaziert werden. Damit ist es möglich, den Wärmeübergang von einem Gas oder einer Flüssigkeit auf diesen Festkörper zu messen. Beim Wärmedurchgang entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen den Verbindungsstellen 3 erster Art und den Verbindungsstellen 4 zweiter Art, die als Spannung messbar ist. Auch die Messung des Wärmeübergangs von einem Festkörper auf einen zweiten Festkörper ist möglich, wenn der thermoelektrische Wandler beidseits mit Wärmeleitungspaste bestrichen und zwischen den beiden Festkörpern angeordnet wird.

Zur Verbesserung der thermischen Empfindlichkeit eines solchen Wandlers zur Messung des Wärmeübergangs kann es vorteilhaft sein, beim Wandler vor dessen Einsatz den strukturbildenden Stoff (Blöcke 9) herauszulösen.

Um einen beschriebenen thermoelektrischen Wandler gemäß der Fig. 3d zur Messung von infraroter Strahlung geeignet zu machen, ist es vorteilhaft, die Verbindungsstellen 3 bzw. 4 der einen der beiden Arten mit einem infraroten Strahlung absorbierenden Stoff zu beschichten. Dies kann durch einen weiteren Verfahrensschritt erfolgen, bei dem gemäß der Fig. 3e ein Schrägbedampfen mit einem infraroten Licht gut absorbierenden

den Stoff erfolgt. Dabei entstehen, wenn unter einem Winkel α_3 bedampft wird, Schichtabschnitte 11 aus diesem infraroten Strahlung absorbierenden Stoff. Die Größe des Winkels α_3 ist wiederum abhängig von den Dimensionen der Blöcke 9 und liegt im allgemeinen bei etwa 160 Grad. Als infrarote Strahlung absorbierender Stoff ist beispielsweise Chrom geeignet, das ca. 40% der auftreffenden Strahlung absorbiert und in Wärme umwandelt. Geeignet ist auch Gold, allerdings nur dann, wenn es in dendritischer Form abgeschieden wird. Bei der Bestrahlung mit infraroter Strahlung entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen den Verbindungsstellen 3 erster Art und den Verbindungsstellen 4 zweiter Art, die als Spannung messbar ist.

Statt mit einem infraroten Licht absorbierenden Stoff kann ein thermoelektrischer Wandler gemäß der Fig. 3d auch mit einem Katalysator beschichtet werden. Der Verfahrensschritt entspricht dabei jenem der Fig. 3e. Die Schichtabschnitte 11 bestehen dann aus diesem Katalysator-Werkstoff. Aus der Literatur ist eine Vielzahl von Katalysatoren bekannt, die sich zur Katalyse chemischer Reaktionen eignet. Die bei der katalytischen Reaktion frei werdende Reaktionswärme erzeugt am Katalysator-Werkstoff des thermoelektrischen Wandlers Wärme und dadurch entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen den Verbindungsstellen 3 erster Art und den Verbindungsstellen 4 zweiter Art, die als Spannung messbar ist. Diese Spannung kann vorteilhaft zum spezifischen Nachweis des Reaktionspartners, zum Beispiel eines Gases, ausgenutzt werden. Somit kann der thermoelektrische Wandler zur Messung der Konzentration chemischer Substanzen verwendet werden.

Es gibt katalytische Reaktionen, die erst oberhalb bestimmter Temperaturen ablaufen. Um solche Reaktionen zu ermöglichen, muß der Katalysator eine bestimmte Temperatur aufweisen. Es ist deshalb vorteilhaft, einen thermoelektrischen Wandler gemäß Fig. 4, bei dem die Schichtabschnitte 11 aus einem Katalysator-Werkstoff bestehen, mit einer Heizeinrichtung 12 (Fig. 5) zu versehen. Diese Heizeinrichtung 12 kann dabei unter dem Substratplättchen 7 angeordnet sein und wird elektrisch betrieben. Sie kann aber auch, beispielsweise in Dickfilmtechnik, auf der den Verbindungsstellen 3, 4 zugewandten Seite des Substratplättchens 7 angeordnet und mit einer zusätzlichen Isolierschicht abgedeckt sein.

Ein solcher thermoelektrischer Wandler kann zur Messung der Konzentration solcher chemischer Substanzen verwendet werden, die erst oberhalb einer bestimmten Temperatur reagieren.

Die Fig. 5 zeigt allerdings nicht einen solchen thermoelektrischen Wandler, der zur Messung der Konzentration chemischer Substanzen geeignet ist, weil ihm die Schichtabschnitte 11 aus dem Katalysator fehlen. Der in der Fig. 5 gezeigte thermoelektrische Wandler eignet sich zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit in Gasen und Flüssigkeiten und beruht auf dem bekannten Prinzip, daß durch die Strömung dem Wandler eine der Strömungsgeschwindigkeit proportionale Wärmemenge entzogen wird. Dadurch entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen den Verbindungsstellen 3, 4 erster und zweiter Art und somit eine Spannung, die der Strömungsgeschwindigkeit proportional ist.

Für alle zuvor beschriebenen Ausführungsvarianten gilt, daß die räumliche Trennung der Verbindungsstellen 3, 4 erster und zweiter Art in verschiedene Ebenen den Vorteil bietet, daß gegenüber einer planaren Anordnung eine höhere Anzahl von Thermoelementpaaren auf einer gegebenen Fläche unterzubringen sind. Damit

DE 41 10 653 A1

5

lässt sich auch eine Empfindlichkeitssteigerung erzielen.

Mit der beschriebenen Herstellungstechnik ist es auch möglich, zweidimensionale Sensorfelder aus mehreren thermoelektrischen Wandlern aufzubauen. So kann beispielsweise ein thermoelektrischer Wandler mit Katalysator-Beschichtung zusammen mit einem thermoelektrischen Wandler ohne eine solche Beschichtung zusammen auf dem Substrat 7 angeordnet sein, gegebenenfalls zudem ergänzt durch einen Sensor für die absolute Temperatur.

Die Anwendung der Schrägaufdampftechnik zur Bildung der Thermoelementpaare erspart mehrere sehr genaue Lithographie-Prozesse.

Thermoelektrische Wandlere der beschriebenen Art können auch als miniaturisierte Energieerzeuger verwendet werden, bei denen aus Strahlung oder chemischer Reaktionswärme direkt elektrische Energie erzeugt wird.

Es ist auch möglich, auf dem Substrat 7 weitere Baulemente anzuordnen, beispielsweise andere Sensoren und/oder Elemente, die der Signalauswertung dienen. So kann zum Beispiel bei einem Sensor für infrarote Strahlung ein hochohmiger Operationsverstärker auf dem Substrat 7 angeordnet sein.

10

25

Patentansprüche

- Thermoelektrischer Wandler mit einer Vielzahl von in Reihe geschalteten Thermoelementpaaren aus einem ersten und einem zweiten Leitermaterial, die auf einem Substrat (7) angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungsstellen (3) erster Art, bei denen diese Verbindungsstellen hinsichtlich einer Bezugsrichtung (R) die Reihung erster/zweites Leitermaterial aufweisen, in einer ersten Ebene (5) angeordnet sind, und daß die Verbindungsstellen (4) zweiter Art, bei denen diese Verbindungsstellen hinsichtlich der Bezugsrichtung (R) die Reihung zweites/erstes Leitermaterial aufweisen, in einer zweiten Ebene (6) angeordnet sind.
- Thermoelektrischer Wandler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen der ersten Ebene (5) und der zweiten Ebene (6) 5 bis 20 μ beträgt.
- Thermoelektrischer Wandler nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß an der Oberfläche der Verbindungsstellen (3; 4) der einen der beiden Arten ein infrarotes Licht absorbierender Stoff angeordnet ist.
- Thermoelektrischer Wandler nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß an der Oberfläche der Verbindungsstellen (3; 4) der einen der beiden Arten ein Katalysator für eine chemische Reaktion angeordnet ist.
- Thermoelektrischer Wandler nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß an einer der Oberflächen des Substrats eine Heizeinrichtung (12) angeordnet ist.
- Thermoelektrischer Wandler nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß an einer der Oberflächen des Substrats eine Heizeinrichtung (12) angeordnet ist.
- Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Wandlers nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch folgende aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte:
 - photolithografische Herstellung einer Struktur von Vertiefungen (8) in einer auf ei-

6

nem Substrat (7) aufgebrachten strukturformbaren Schicht, so daß einzelne Blöcke (9) aus strukturformbarem Stoff entstehen,

- Schrägaufdampfen einer Vielzahl von Filmstreifen (1) aus einem ersten Leitermaterial unter einem ersten Winkel (α_1),
- Schrägaufdampfen einer Vielzahl von Filmstreifen (2) aus einem zweiten Leitermaterial unter einem zweiten Winkel (α_2).

8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch einen daran anschließenden weiteren Verfahrensschritt: Abscheiden einer Schicht (10) aus Siliziumdioxid mittels Kathodenerstäubung.

9. Verfahren nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch einen daran anschließenden weiteren Verfahrensschritt: Herauslösen der Blöcke aus dem strukturformbaren Stoff.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, gekennzeichnet durch einen daran anschließenden weiteren Verfahrensschritt: Schrägaufdampfen einer Schicht aus infrarotes Licht absorbierendem Material unter einem dritten Winkel (α_3).

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, gekennzeichnet durch einen daran anschließenden weiteren Verfahrensschritt: Schrägaufdampfen einer Schicht aus einem Katalysator für eine chemische Reaktion unter einem dritten Winkel (α_3).

12. Verwendung eines thermoelektrischen Wandlers nach Anspruch 1 oder 2 zur Messung des Wärmedurchgangs senkrecht zur Ebene des Substrats (7).

13. Verwendung eines thermoelektrischen Wandlers nach Anspruch 3 zur Messung von infraroter Strahlung.

14. Verwendung eines thermoelektrischen Wandlers nach Anspruch 4 oder 6 zur Messung der Konzentration chemischer Substanzen.

15. Verwendung eines thermoelektrischen Wandlers nach Anspruch 5 zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit von Gasen oder Flüssigkeiten.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer:

DE 41 10 853 A1

Int. Cl. 5:

H 01 L 35/32

Offenlegungstag:

23. Januar 1992

Fig. 1

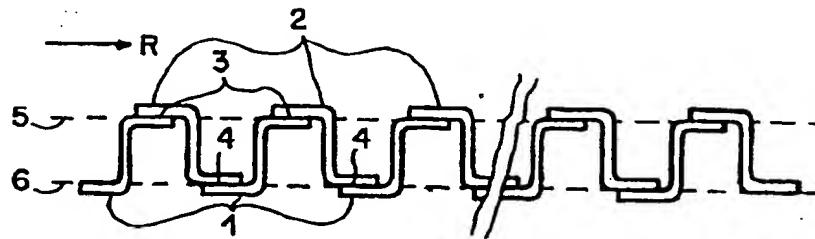


Fig. 2

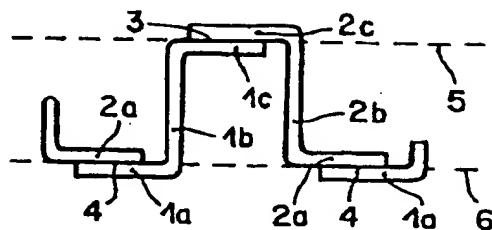


Fig. 3a

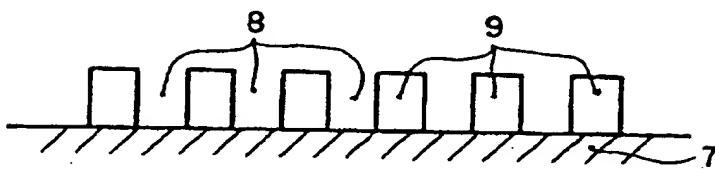


Fig. 3b

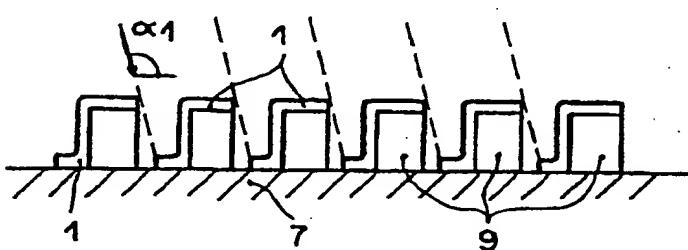
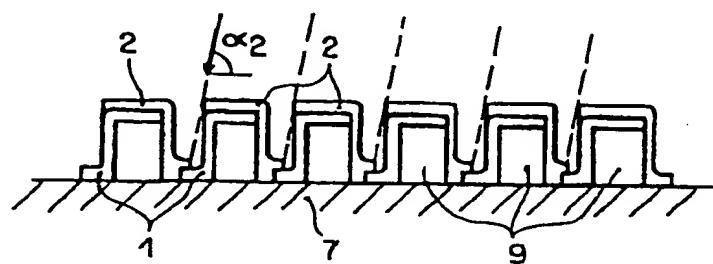


Fig. 3c



ZEICHNUNGEN SEITE 2

Nummer:

DE 41 10 863 A1

Int. Cl. 5:

H 01 L 35/32

Off. n. gungstag:

23. Januar 1992

Fig. 3d

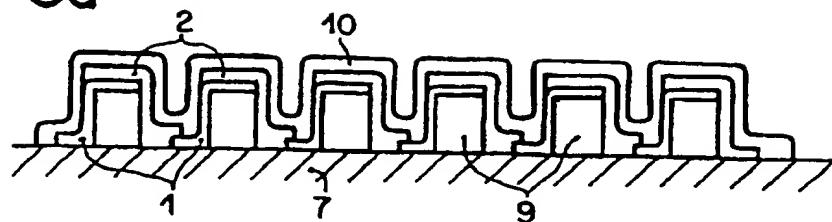


Fig. 3e

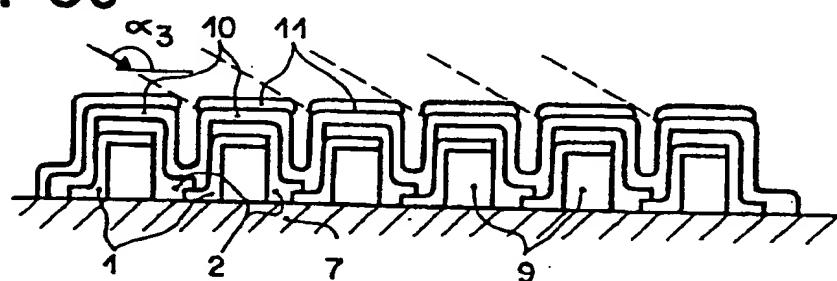


Fig. 4

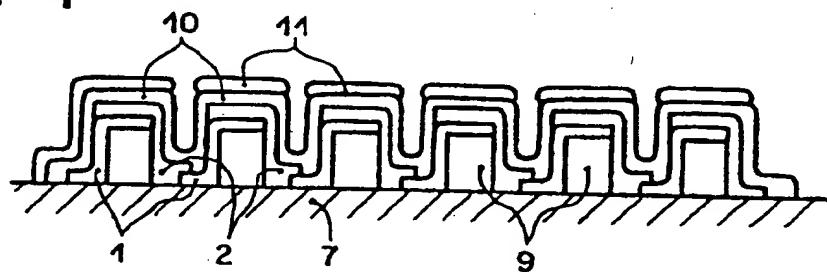


Fig. 5

